

FUEL CELL, FUEL CELL ELECTRODE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

Patent number: JP2002298861
Publication date: 2002-10-11
Inventor: SUENAGA SEIICHI; YONEZU MAKI; TOMIMATSU MOROHIRO; NAKANO YOSHIHIKO; ITSUDO YASUHIRO
Applicant: TOSHIBA CORP
Classification:
- international: H01M4/96; B01J23/42; H01M4/88; H01M8/10
- european:
Application number: JP20010097462 20010329
Priority number(s):

Abstract of JP2002298861

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fuel cell electrode layer for fuel cell, capable of stably generating a high output with high efficiency of catalyst and diffusion of fuel.

SOLUTION: In the fuel cell electrode, comprising a collector layer formed of a conductive fiber 21 and a catalyst layer formed on the collector layer, by making a carbon nanofiber 22, developed vertically to the collector surface, is used as a catalyst carrier in the catalyst layer, whereby the thickness directional conductivity in the catalyst layer is improved.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-298861

(P2002-298861A)

(43) 公開日 平成14年10月11日 (2002.10.11)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/96		H 0 1 M 4/96	M 4 G 0 6 9
B 0 1 J 23/42		B 0 1 J 23/42	M 5 H 0 1 8
H 0 1 M 4/88		H 0 1 M 4/88	K 5 H 0 2 6
8/10		8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-97462(P2001-97462)

(22) 出願日 平成13年3月29日 (2001.3.29)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 末永 誠一

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 米津 麻紀

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100081732

弁理士 大胡 典夫 (外2名)

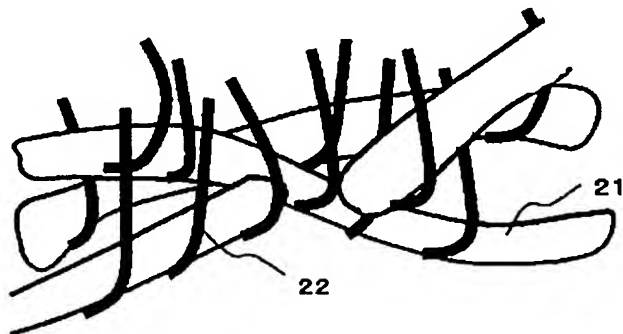
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池、燃料電池用電極およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 触媒の効率、燃料の拡散性が高く、安定して高出力を生むことができる燃料電池用電極層を提供する。

【解決手段】 導電性繊維 21 からなる集電体層と、集電体層上に形成された触媒層とからなる燃料電池用電極において、触媒層として、集電体面に対して垂直方向に成長したカーボンナノファイバー 22 を触媒担体として使用することで、触媒層中の膜厚方向の導電性を向上させる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】導電性多孔質体からなる集電体と、先端部の 50%以上が、前記集電体の面に対して仰角 45°以上であるカーボンナノファイバー、このカーボンナノファイバー表面に担持された電極用触媒粒子、および前記カーボンナノファイバー表面に前記電極用触媒粒子と接触して形成されるプロトン伝導体とからなる触媒層とを具備することを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 2】プロトン伝導性の電解質膜と、この電解質膜を挟む一対の電極とからなる燃料電池において、前記一対の電極の少なくとも一方の電極は、導電性多孔質体からなる集電体と、先端部の 50%以上が、前記集電体面に対して仰角 45°以上であるカーボンナノファイバー、このカーボンナノファイバー表面に担持された電極用触媒粒子、および前記カーボンナノファイバー表面に前記電極用触媒粒子と接触して形成されるプロトン伝導体とからなる触媒層とを具備することを特徴とする燃料電池。

【請求項 3】導電性多孔質体からなる集電体表面に、複数のカーボン析出用触媒を担持させる工程と、前記多孔質集電体のカーボン析出用触媒が担持された面に対し、前記多孔質集電体の他方の面に炭素含有原料ガスを供給して、前記カーボン析出用触媒からカーボンを析出させたカーボンナノファイバーを生成する工程と、前記カーボンナノファイバーに電極用触媒粒子を担持させる工程と、前記カーボンナノファイバー表面にプロトン伝導性層を形成する工程とを有することを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池用電極および燃料電池に係わり、特に触媒担体としてカーボンナノファイバーを用いた燃料電池用電極およびこの電極を用いた燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、二酸化炭素の生成量が少なく、環境負荷の少ない発電技術として近年大きく注目されている。

【0003】燃料電池は、通常カソード用集電体／カソード用触媒層／プロトン伝導性の電解質膜／アノード用触媒層／アノード用集電体を順次積層した構造を採っている。

【0004】電極用触媒層（カソード用触媒層あるいはアノード用触媒層）には触媒機能を得るため十分な量の触媒粒子を保持させること以外にも、電極用触媒層と集電体との間では電子伝導性が、電極用触媒層と電解質膜との間ではプロトン伝導性が求められる。そのため、触媒を担持させた粒径 50 nm 程度の導電性粒子と、プロトン伝導体の混合体で、数 10 μm 程度の触媒層を従来

形成していた。

【0005】このような構成の電極用触媒層では、例えば電解質膜近傍にある触媒で生成された電子は、複数の導電性粒子間を移動しなければ集電体にまで到達しない。しかしながら、導電性粒子間の接触面積は小さく、場合によっては粒子間にプロトン伝導性材料が存在するため、導電性粒子間の電気抵抗は高い。すなわち従来の触媒層は、集電体と電極用触媒層との間の電子伝導性が低く、そのため燃料電池の発電効率を低下させていた。

【0006】また、触媒層を緻密化することで、集電体と電極用触媒層との間の電子伝導性を高めることは可能であるが、触媒層を緻密化すると触媒層中への燃料あるいは酸化剤の拡散性が低下するため、触媒粒子の触媒機能を十分に利用することができなくなるという問題が生じる。

【0007】一方、触媒に関する技術として、カーボンファイバーを触媒担体として使用し、このカーボンファイバー表面に触媒粒子を担持させた報告がある（E. セオリドラ：Electrochem. Acta., vol. 38, No. 6, P. 793 (1993)）。

【0008】カーボンファイバーに触媒粒子を担持させたものを作製し、これを仮に集電体表面に成膜した電極を燃料電池に採用した場合、電解質膜近傍で生成された電子が集電体に移動するまでの間の粒子間（ファイバー間）を移動する確率は低下しても、何回かの粒子間の移動は通常必要となり、十分に電子伝導性を高めることは困難である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来の燃料電池用電極は、触媒層の導電性を十分に高めることが困難であり、そのため燃料電池の発電効率を十分に高めることができなかった。

【0010】本発明はこのような問題に鑑みて為されたものであり、発電効率の高い燃料電池、それを達成するための燃料電池用電極および、それを達成するための燃料電池用電極の製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

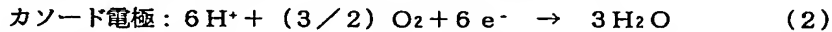
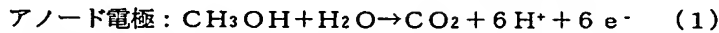
【課題を解決するための手段】本発明の燃料電池用電極は、導電性多孔質体からなる集電体と、この集電体の面に対して仰角 45°以上の先端部が 50%以上有するカーボンナノファイバー、カーボンナノファイバー表面に担持された電極用触媒粒子、および前記カーボンナノファイバー表面に前記電極用触媒粒子と接触して形成されるプロトン伝導体とからなる触媒層とを具備することを特徴とする。

【0012】本発明の燃料電池は、プロトン伝導性の電解質膜と、この電解質膜を挟む一対の電極とからなる燃料電池において、前記一対の電極の少なくとも一方の電極は、導電性多孔質体からなる集電体と、この集電体面に対して仰角 45°以上の先端部が 50%以上有するカ

ーボンナノファイバー、このカーボンナノファイバー表面に担持された電極用触媒粒子、および前記カーボンナノファイバー表面に前記電極用触媒粒子と接触して形成されるプロトン伝導体とからなる触媒層とを具備することを特徴とする。

【0013】本発明の燃料電池用電極の製造方法は、導電性多孔質からなる集電体表面に、複数のカーボン析出用触媒を担持させる工程と、前記多孔質集電体のカーボン析出用触媒が担持された面に対し、前記多孔質集電体の他方の面に炭素含有原料ガスを供給して、前記カーボン析出用触媒からカーボンを析出させたカーボンナノファイバーを生成する工程と、前記カーボンナノファイバーに電極用触媒粒子を担持させる工程と、前記カーボンナノファイバー表面にプロトン伝導性層を形成する工程とを有することを特徴とする。

【0014】



このように、アノード触媒層1-2で発生したプロトンは電解質膜2へ、電子は一方のアノード集電体1-1へ移動し、カソード触媒層3-2ではカソード集電体3-1から供給される電子と電解質膜2から供給されるプロトンと酸素とを反応させることで、電極間に電流を流す。

【0019】集電体1-1、3-1は、導電性材料で形成された貫通孔を有する多孔質体からなり、アノード触媒層1-2で生成された効率よく外部へ伝達する機能、あるいは外部から供給される電子を効率よくカソード触媒層3-2へ伝達する機能を有する。さらに集電体1-1、3-1は、集電体に供給される燃料あるいは酸化剤ガスを、電極触媒層1-2、3-2へ供給する機能を有する。

【0020】集電体1-1、3-1に使用される材料としては、電子伝導能を有する材料であれば特に限定されずに使用することができ、例えばカーボンなどの炭素材料の他に、金属や、すず酸化物、チタン酸化物などの導電性を有する金属酸化物など金属酸化物が挙げられる。ただし、一般にプロトン伝導性を持つ材料は強酸性材料であるため、特に金属材料を集電体を使用する時には耐酸性の高い材料を選択することが望ましい。

【0021】多孔質体としては、例えばカーボンファイバーなどで形成されるカーボクロスやカーボンペーパーなどのように、導電性繊維をシート状に加工したものを使用することが好ましく、例えば繊維径1μm程度以上のカーボンファイバーで作られた気孔率50%以上カーボンペーパーあるいはカーボクロスを使用すればよい。また、多孔質体としては焼結体を使用することも可能であり、金属材料あるいは金属酸化物を焼結したものを使用しても良い。

【0022】図2に電極の拡大図を示し、図2を参照し

【発明の実施の形態】まず、本発明の燃料電池の一例を図1に示す。

【0015】図1においては、アノード電極1、スルホン酸基を有するフッ素系高分子などからなるプロトン伝導性の電解質膜2、カソード電極3が順次積層されて燃料電池が構成されている。

【0016】また、図1に示すアノード電極1およびカソード電極3は、それぞれ集電体1-1および触媒層1-2、集電体3-1および触媒層3-2から形成されている。

【0017】例えば、アノード電極1にメタノールおよび水からなる混合燃料が、カソード電極3に酸化剤ガス（空気や酸素ガス）が供給されると、それぞれの触媒層1-2、3-2において化学式(1)および化学式(2)で示す触媒反応が生じる。

【0018】

て触媒層の説明をする。

【0023】導電性繊維21は集電体の一部を構成する導電材料であり前述したように5μm程度以上の繊維径をもっており、図面で示す導電性繊維21の下表面（燃料電池に使用した時の燃料あるいは酸化剤ガスが供給される側）から、導電性繊維21を回り込み、導電性繊維21の上側（燃料電池に使用した時の電解質膜側）に向かって成長したカーボンナノファイバー22が形成されている。カーボンナノファイバー22表面には電極用触媒粒子が担持され、かつ電極用触媒粒子と接触してプロトン伝導体が付着しており、またプロトン伝導体は、導電性繊維表面にまで形成されているが、プロトン伝導性層および電極用触媒は図示されていない。

【0024】触媒層は、電極用触媒粒子と、電極用触媒粒子と導電性繊維との間の電子伝導パスとして機能するカーボンナノファイバーと、電極用触媒粒子と電極外部（燃料電池に使用した時の電解質膜）との間のプロトン伝導性パスとして機能するプロトン伝導体とから形成され、例えば、図2においては触媒層は、集電体内部（導電性繊維21間）および集電体表面に形成されているが、集電体表面のみに触媒層が形成されていても良い。また、プロトン伝導性層が電解質膜と接触する構造であれば、カーボンナノファイバーは集電体内部にのみ存在する触媒層構造であっても良い。

【0025】また、図2に示すカーボンナノファイバーは、集電体の下面から上面側の方へ向けて導電性繊維に沿って成長しているため、導電性繊維との接着性が高く、またカーボンナノファイバーと導電性繊維との界面での電子伝導性も良好な構造となる。

【0026】触媒層中のカーボンナノファイバーの50%以上のものは、その先端部（集電体に接触する端部とは異なる端部）が集電体面に対して45°以上の角度を

もったものであることが望ましい。集電体面に対する角度が 45° よりも小さいカーボンナノファイバーが50%を超えて存在すると、触媒層の膜厚が確保できなくなる恐れがある。あるいは触媒層の角度が 45° よりも小さいと、触媒層の膜厚に対しカーボンナノファイバー先端部からの電子伝導パスが長くなるため、電子伝導効率が低下する。

【0027】なお、集電体の面とは、集電体を構成する繊維レベルのミクロに見たときの面ではなく、集電体全体から見たときのマクロに見た時のものであり、例えば集電体表面 $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ 程度の面積を持った面を指す。また、カーボンナノファイバーの先端部とは、カーボンナノファイバーの先端から 10nm 程度の部分とし、この部分の傾きを測定すればよい。

【0028】カーボンナノファイバーはグラファイト構造を持った繊維状体であり、c軸が繊維長方向に対して並行なグラファイトのc面を繊維長方向に積み重ねた所謂プレートレット構造のもの、c軸が繊維長方向に傾きを持ったc面を繊維方向に積み重ねた所謂ヘリングボーン構造のもの、さらにはc面が繊維長方向に平行なカーボン面を円筒形にした所謂カーボンナノチューブなどがある。これらの中で、プレートレット構造、あるいはヘリングボーン構造のカーボンナノファイバーを使用することが望ましい。

【0029】これはカーボンを構成する炭素原子はc面方向に対して結合力が強く、プレートレット構造あるいはヘリングボーン構造のカーボンナノファイバーは繊維側面にc面端部が露出するため、繊維の側面に大量の電極用触媒を担持することが可能になるためである。

【0030】カーボンナノファイバーの形状としては、繊維長が $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 程度、繊維径が $5\text{nm} \sim 500\text{nm}$ 、のものを使用することが望ましい。繊維長が $1\mu\text{m}$ よりも短いとカーボンナノチューブに付着できる電極触媒の量が少なくなり、燃料電池の起電力が小さくなる。またカーボンナノチューブと電解質膜との距離が大きくなり、カーボンナノチューブ表面に担持される触媒と電解質膜との間のプロトン伝導パスが長くなるおそれもある。繊維長 $50\mu\text{m}$ を超えるカーボンナノチューブは高密度に集電体表面に生成させることが困難になり、電極層中の電極用触媒粒子の比率が低下してしまう。また繊維径が $1\mu\text{m}$ よりも小さいと繊維長 $1\mu\text{m}$ 以上のカーボンナノファイバーを作製することが困難であり、繊維径が 500nm より大きくなるとカーボンナノファイバーの比表面積が小さくなり、カーボンナノチューブ表面に担持される電極用触媒の比率が低下する。

【0031】さらに、カーボンナノファイバーには水素元素が0.3wt%以上含有されることが望ましい。水素元素を0.3%以上含有させることで、電極用触媒の担持率を高めることが可能になる。

【0032】触媒層中におけるカーボンナノファイバー

の比率は、30vol%～80vol%の範囲内であることが好ましい。カーボンナノファイバーの比率が50vol%よりも少ないと、触媒層中に電極用触媒粒子の比率が少なくなり、80vol%よりも多いと、触媒層中の気孔率が低下し、触媒層中への燃料あるいは酸化剤ガスの拡散性が悪くなり、電極用触媒粒子の使用効率が低下する。

【0033】電極用触媒としては、前述の式(1)あるいは式(2)に示す反応を活性化させる材料が使用され、例えば、白金粒子、または白金族元素(例えばRu、Rh、Ir、OsあるいはPd)および第4周期および第5周期遷移金属の中から選ばれた一種類以上の元素と白金との合金粒子などが使用できる。

【0034】より具体的には、アノード電極用触媒粒子としてはPtが、カソード電極用触媒としては、Pt-Ru合金が挙げられるが、特にこれらのものに限定されるものではない。

【0035】また、これらの電極用触媒粒子は、その粒径が小さいほど触媒活性が高くなる。そのため、電極用触媒粒子の粒径は 5nm 以下とすることが好ましく、カーボンナノチューブ表面に対する電極触媒粒子の平均数密度が 1×10^{16} 個/ m^2 以上であることが望ましい。さらに、BET法によるカーボンナノファイバーの比表面積は $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが望ましい。カーボンナノファイバーの比表面積は $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上とすることでカーボンナノファイバー表面への電極用触媒の付着率が高くなる。

【0036】プロトン伝導体は、プロトン伝導性材料で形成されていれば良く、例えばスルホン酸基を有するフッ素系樹脂などが使用できる。

【0037】通常プロトン伝導性層は、カーボンナノファイバーの全面を覆うように形成され、カーボンナノファイバー表面に担持した電極用触媒と触媒層外部(電解質膜)との間のプロトン導電パスとして機能する。

【0038】このような燃料電池用電極の作製方法を以下に説明する。

【0039】(1)生成用触媒の成膜

前述したような集電体を準備し、まず、集電体の片面にカーボンナノファイバーを生成するための生成用触媒を付着させる。

【0040】生成用触媒としては、例えばNi、Fe、Coなどの金属材料、あるいはこれらの金属とCu、Ag、Mnとの合金を使用すればよい。これらの金属成分に関しては、例えば文献(J.Mater.Res.vol. 8, No.12(1993)3233-)に詳細に記述されている。

【0041】特に、Niを生成用触媒として使用するとプレートレット構造のカーボンナノファイバーが生成されやすくなり、Ni-Cu合金を使用するとヘリングボーン構造のカーボンナノファイバーが生成されやすくなる。

【0042】生成用触媒の担持方法は、物理的あるいは化学的蒸着方法など特に制限されることはなく、例えばマグネトロンスパッタリング法や、抵抗加熱による蒸着方法を挙げることができる。

【0043】生成用触媒は、例えば集電体表面に層厚 50 nm～200 nm 程度付着させることが好ましい。層厚が 50 nm よりも小さいと生成されるカーボンナノファイバーの密度が低下する。

【0044】生成用触媒が電極用触媒粒子と合金化してしまうと所望の電極用触媒の機能が得られなくなる。そのため、電極用触媒粒子との合金化を抑制するために生成用触媒の層厚を通常 200 nm 以下とする。なお、電極用触媒粒子を構成する成分元素と生成用触媒元素とが同じ元素である場合は、この生成用触媒量を制御して電極用触媒粒子に使用してもよい。

【0045】(2) カーボンナノファイバーの生成次に、生成用触媒から例えば熱 CVD 法によってカーボンナノファイバーを成長させる。

【0046】具体的には、まず、通気性のない基体上に、生成用触媒を形成した面が下面となるようにして集電体を配置し、これを 500℃～1000℃程度に加熱された加熱炉に導入する。

【0047】炭素含有ガスを原料ガスとし、この原料ガスを加熱炉内に導入し、集電体の上面側に原料ガスを流通させる。

【0048】原料ガスとしては、例えばエチレン、メタン、アセチレン等のガスを挙げることができ、さらにはこれらのガスと水素、ヘリウム、アルゴン、窒素等の不活性ガスとを混合した混合ガスを使用することが好ましく、例えばエチレン：水素＝1：5 の比率の混合ガスを使用すればよい。

【0049】この原料ガスは、加熱された生成用触媒と接触して分解され、生成用触媒と集電体との間にカーボンが析出して生成用触媒を持上げるようにしてナノファイバーを生成する。

【0050】原料ガスの流量は、生成用触媒に対して毎分 10 ml/g～10 l/g 程度の流量とすることが望ましい。10 ml/g よりも少ないと、生成触媒による原料ガスの分解量の方が高くなり、反応時の原料ガス濃度を一定に保つことが困難になる。10 l/g よりも多くしても、カーボンナノファイバーの生成速度は速くならず、また原料ガス流によって集電体を安定に保持することが困難になる恐れがある。

【0051】この時の加熱温度としては、500℃～1000℃程度とすることが好ましい。加熱温度が 500℃よりも低いと、原料ガスが分解されずカーボンが析出しない恐れがある。また、1000℃よりも高いと析出されるカーボン量が多すぎ、カーボンが繊維状にならない恐れがある。特に、生成用触媒が Ni あるいは Ni-Cu 合金の場合加熱温度を 600℃～1000℃にする

ことでプレートレット構造、あるいはヘリングボーン構造のカーボンナノファイバーが生成される傾向にある。

【0052】生成触媒を形成した面を集電体の下面とし、集電体の上面に原料ガスを流すと、集電体内あるいは集電体と基体との隙間にある原料ガスを消費しつつカーボンナノファイバーが成長させ始め、原料ガスの濃度の高い集電体上面側に向かって集電体を構成する導電性繊維に沿って、図 1 に示すように成長する。

【0053】カーボンナノファイバーの繊維長は、生成時間によって異なり、例えば上述した条件で 0.5 h～5 h 程度加熱を続けることで、繊維長を 1 μm～100 μm 程度にまで成長させることができる。

【0054】また、前述したように、生成用触媒がカーボンナノファイバーに残存していると、電極用触媒と合金化する恐れがあるため、必要に応じカーボンナノファイバーを生成した後、生成用触媒を除去してもよい。

【0055】例えばカーボンナノファイバーを酸性溶液に浸漬して生成用触媒を溶解した後、カーボンナノファイバーを洗浄することで生成用触媒をカーボンナノファイバー表面から除去することができる。

【0056】(3) 電極用触媒粒子の担持前述したようにして得られたカーボンナノファイバーに、例えば以下のようにして電極用触媒粒子を担持させる。

【0057】例えば、電極用触媒粒子として Pt 微粒子を担持させる場合について説明する。

【0058】まず、カーボンナノファイバーを集電体と共に水中に懸濁させ、40℃～100℃程度に加熱した後、電極用触媒粒子の前駆体を添加する。

【0059】電極用触媒粒子の前駆体としては、電極用触媒の塩類を使用すればよく、例えば触媒粒子として白金粒子を得る場合には、例えば塩化白金酸 (H_2PtCl_6) を用いればよい。

【0060】このような前駆体を懸濁液中に溶解することで、懸濁液を酸性溶液とする。

【0061】酸性化された懸濁液にアルカリを加え、適宜加熱を続けることで中和し、例えば Pt(OH)₄ など、電極用触媒粒子を構成する材料の水酸化物を生成し、この水酸化物を導電性粒子表面に析出させる。さらにこの懸濁液を濾過・乾燥して Pt(OH)₄ などが担持された触媒担体を得る。必要に応じこの触媒粒子に水洗・濾過を繰り返し、中和反応により生成される不純物イオンの除去をさらに施してもよい。

【0062】Pt(OH)₄ などの水酸化物が担持された導電性繊維を還元雰囲気下に入れ、Pt(OH)₄ などの水酸化物を還元して白金などの電極用触媒を生成することで、導電性繊維表面に電極用触媒粒子が担持される。

【0063】還元雰囲気としては、水素などの還元ガスを含むガス雰囲気中で、100℃～900℃、好ましく

は200℃～500℃の温度域とすればよい。還元温度が100℃より低いと白金系金属粒子の結晶化が不充分となり、電極に使用した際、粒子径の増大が起こり易くなる。還元温度が900℃よりも高いと白金系金属粒子の粒子径の増大が起こり触媒活性が低下する。

【0064】導電性繊維に対する電極用触媒の担持量は、10wt%から80wt%とすることが望ましい。20wt%よりも少ないと電池性能がでず、80wt%以上だと触媒担体上にうまく担持できなくなる。

【0065】(4) プロトン伝導体の付与
例えばプロトン伝導性体を構成するプロトン伝導性材料がスルホン酸基を有するフッ素系樹脂の場合、これを有機溶媒中に溶かした溶液を準備し、この溶液をカーボンナノファイバーが形成された集電体に含浸する。

【0066】その後含浸した溶液を乾燥することで、カーボンナノファイバー表面（および集電体表面）にプロトン伝導性体を付着させる。

【0067】プロトン伝導性材料濃度の高い、例えば5%～20%程度溶かした溶液を用い、含浸・乾燥をそれぞれ一度づつ行ってプロトン伝導性材料をカーボンナノファイバー表面に付着させても良いし、プロトン伝導性材料の濃度の低い、例えば1～5%程度溶かした溶液を用い、含浸・乾燥を繰り返して行い、プロトン伝導性材料の付着量させてもよい。

【0068】このようにして形成された燃料電池用電極は、プロトン伝導性材料として高分子を用いたものに使用することもできるし、アノード電極に供給される燃料がメタノールなどの液体燃料ではなく、水素ガスなどが供給されるタイプの燃料電池にも使用することができる。

【0069】特に、本発明の燃料電池用電極は、カーボンナノファイバーが触媒層の膜厚方向に比較的配向しているため、膜厚方向の通気性が高い。そのため、電極に供給されるものが、水素ガスや酸化剤ガスなどのガスを使用するタイプの電極に使用すると、触媒層中にこれらのガスが拡散しやすく、電極用触媒の使用効率を高めることができる。一方、液体燃料を使用する燃料電池のアノードに使用すると、液体燃料がアノード電極および電解質膜を通過して酸化剤と直接反応してしまい、燃料電池の発電効率を低下させてしまう恐れがある。

【0070】次に、燃料電池の作製方法を説明する。

【0071】従来既知のアノード電極および前述したようにして得られたカソード電極との一对の電極と、電解質膜を準備する。

【0072】電解質膜は、前述したプロトン伝導体と同様な材料を使用したものが利用でき、この時の電解質膜の膜厚は、20μm～200μm程度とすればよい。

【0073】このプロトン導電体を一对の電極で挟持し、ロールまたはプレスによって熱圧着することで燃料電池（膜電極複合体：MEA）を作製することができる。

【0074】この際の熱圧着の条件は、温度が70℃以上180℃以下で、圧力は10kg/cm²～200kg/cm²とし、圧着時間は1分～30分程度とすればよい。圧力、温度あるいは時間がこれらの値より低い、あるいは短かい場合には、圧着が不十分で電極部としての抵抗が高いために、電池性能が悪くなるおそれがある。一方、前述の値よりも高圧、高温、長時間などの条件の場合、電解質膜膜の変形や分解、また集電体の変形が大きくなり、燃料および酸化剤がうまく各電極内に供給されなくなったり、電解質膜の特性が低下する恐れがある。

【実施例】

実施例1

(1) カソード電極の作成

(a) カーボンナノファイバーの作成

カソード用集電体として、繊維径10μm、厚さ100μm、面積100cm²のカーボンペーパー（東レ社製：TGP-H-030）を準備し、このカーボンペーパーの片面に400WのRFスパッタリングにより、生成用触媒としてのNiを100nmの膜厚で成膜した。

【0075】成膜した面が下面になるようにしてこの集電体載せた石英基体を電気炉に導入した。この電気炉内の温度を600℃に保持し、この電気炉に原料ガスとしてのC₂H₄とH₂との混合ガス（C₂H₄/H₂=1/5）を毎分500ml/g、1時間流すことで、生成用触媒からカーボンナノファイバーを成長させた。

【0076】その後、600℃に保持したまま、C₂H₄ガスを止め、H₂ガスのみを継続して流し、30分経過した後には炉冷した。

【0077】集電体を加熱炉から取り出し、重量変化を測定したところ600mg増量しており、6mmg/cm²のカーボンナノファイバーからなる層が形成されたことが分かる。

【0078】同様にして得られたカーボンナノファイバーが生成されたカーボンペーパーをゆがみの無い状態で平滑な基板上に載せ（カーボンペーパーと基板面とを並行にし）、カーボンペーパー電子顕微鏡で観察した、得られたカーボンナノファイバーの先端部10nmの基板面に対する角度を確認したところ、70%程度のカーボンナノファイバーが略90°の角度で成長していることが確認できた。

【0079】また、得られたカーボンナノファイバーは、平均繊維径が300nm、繊維径が100nm～500nmのものが80%以上存在し、平均繊維長が12μmであり、その構造がプレートレット構造をしていることを確認した。

【0080】さらに、カーボンナノファイバーのみを取り出し含有水素量を測定したところ0.6wt%の水素が含まれていることが分かった。また、比表面積をBET法で測定したところ260m²/gであった。

RFスパッタリング
Ni
成膜
1000℃
H₂ガス
30分経過
炉冷

(b) 電極用触媒の担持

得られた 100 cm^2 の試料を 10 等分して 10 cm^2 の試料にした。

【0081】この試料をを酸性液に浸漬し、生成用触媒を酸性液中に溶解し、酸性液を洗い流すことで、生成用触媒の洗浄を行った。

【0082】洗浄された試料を塩化白金酸水溶液 4 ml (白金成分 21 mg/ml) 中に浸析して、これを 1 時間煮沸した。

【0083】煮沸後、塩化白金酸水溶液に、 0.40 g の炭酸水素ナトリウムを約 10 ml の水に溶かしたアルカリ水溶液を 30 分かけて滴下した。滴下後、そのまま 2 時間還流させて塩化白金酸とアルカリ水溶液を反応させて、カーボンナノファイバー表面に白金の水酸化物微粒子を析出させた。

【0084】その後、試料を純粋中に移し、さらに煮沸して洗浄し、洗浄後、試料を乾燥機内に移して 100°C で 12 時間乾燥させた。

【0085】乾燥した試料を雰囲気炉内に導入し、雰囲気炉内温度を 300°C にした状態で 100% 水素を 200 ml/min で流し、白金の水酸化物粒子を 1 時間還元して白金化させた。すなわち、カーボンナノファイバー表面に電極用触媒粒子としての白金微粒子を担持させた。

【0086】還元後、試料を取り出し、重量を測定し、白金微粒子を担持させる前の重量と比較することでカーボンナノファイバー表面に担持された白金の比率を換算したところ、約 $5\text{ wt}\%$ の白金が担持されていることが分かった。また、TEM でカーボンナノファイバー表面を 400 万倍の倍率で 10 視野確認したところ、カーボンナノファイバーの表面に平均粒径 $2\sim3\text{ nm}$ の白金微粒子が平均 1×10^{16} 個/ m^2 担持されていることが分かった。いていた。さらにこの微粒子の組成分析を行うと、 99% 以上の純度の白金であった。

(c) プロトン伝導性層の形成

プロトン伝導性材料であるスルホン酸基を有するフッ素樹脂 (ナフィオン: デュボン社製) を有機溶媒中に 2% 溶かした溶液を準備した。

【0087】真空中で、この溶液に電極触媒粒子担持カーボンナノファイバーを集電体と共に浸漬した後、取り出し、乾燥機にて 100°C で乾燥した。この工程をさらに 2 回繰り返してカーボンナノファイバー表面にプロトン伝導体を付着させた。

【0088】プロトン伝導体の付与前後における集電体 (カーボンナノファイバーおよび電極用触媒も含む) の重量変化は 20 mg 増であった。

【0089】このようにして、カソード電極を作成した。

(2) アノード電極の作成

触媒担体として平均粒径 100 nm のカーボン粒子 (ケ

ツェンブラック EC: AKZO NOBEL 社製) を準備し、触媒担体表面に $30\text{ wt}\%$ Pt-Ru 合金からなる触媒粒子を担持し、触媒担持カーボンを得た。

【0090】 20% のナフィオン (デュボン社製) を溶かした溶液と、2-エトキシエタノールと、得られた触媒担持カーボンとからなるスラリーを調製し、このスラリーをアノード電極に使用したものと同一集電体の表面に塗布してカソード電極を作成した。

(3) 燃料電池の作成

スルホン酸を有するフッ素系樹脂からなる膜厚 $170\text{ }\mu\text{m}$ の電解質膜 (ナフィオン 117: デュボン社製) を準備し、この電解質膜を得られたアノード電極とカソード電極とで挟み、これを 100°C 、 100 kg/cm^2 の圧力で一体化して燃料電池を作成した。

(4) 評価

得られた燃料電池のアノード電極にメタノールと水とからなる液体燃料 (メタノール濃度 2 mol/l) を供給し、カソード電極には空気を 200 ml/min 供給して、燃料電池を起動し発電した。なお、発電温度を 70°C とした。

【0091】その結果、 80 mW/cm^2 の出力が得られた。

【0092】比較例 1

カソード電極の作成

触媒担体として実施例 1 のアノードに用いたものと同じカーボン粒子を使用し、この触媒担体を水中に均一に分散させた分散水を調製し、この分散水に塩化白金酸を添加した後、1 時間煮沸した。

【0093】煮沸後、この分散水に炭酸水素ナトリウム水溶液を約 30 分かけて滴下し、そのまま 2 時間還流させて水酸化ナトリウムと塩化白金酸を反応させて、カーボン粒子表面に白金の水酸化物を析出させた。

【0094】その後、試料を純粋中に移し、さらに煮沸して洗浄し、洗浄後、試料を乾燥機内に移して 100°C で 12 時間乾燥させた。

【0095】乾燥した試料を雰囲気炉内に導入し、雰囲気炉内温度を 300°C にした状態で 100% 水素を 200 ml/min で流し、白金の水酸化物粒子を 1 時間還元して白金化させた。すなわち、カーボン粒子表面に電極用触媒粒子としての白金微粒子を担持させた。

【0096】還元後、実施例 1 と同様にして白金微粒子の分析を行ったところ、カーボン粒子に対する白金量は約 $5\text{ wt}\%$ 、カーボン粒子表面に平均粒径 $3\sim5\text{ nm}$ の白金微粒子が 10^{16} 個/ m^2 レベル担持されていることが分かった。さらにこの微粒子の組成分析を行うと、 99% 以上の純度の白金であった。

【0097】このカソード電極を使用したことを除き、実施例 1 と同様にして燃料電池を作成し、また実施例 1 と同じ条件で得られた燃料電池の評価を行ったところ、 40 mW/cm^2 の出力が得られた。

【0098】実施例2～6および比較例2

カーボンナノファイバーを集電体表面に形成する時の、時間、原料ガス濃度および水素量、生成用触媒の種類、洗浄処理による生成用触媒の除去条件や、電極用触媒粒子を作製するときの還元温度などを変化させたことを除き、実施例1と同様にして実施例2～6および比較例2のカソード電極を作製した。

【0099】さらに、このカソード電極を使用したことを除き実施例1と同様にして、燃料電池を作製し、その評価をした。

【0100】得られたアノード電極の分析結果および得られた燃料電池の評価結果を表1に示す。

【表1】

	カーボンナノファイバー			電極用触媒粒子			燃料電池
	向き (%)	比表面積 (m ² /g)	水素 含有量 (wt%)	平均 粒径 (nm)	組成	開気孔率 (%)	
実施例1	70	260	0.6	3	Pt	65	73
実施例2	60	300	0.55	2.5	Pt-10Ni	70	80
実施例3	65	260	0.57	3	Pt-10Fe	55	70
実施例4	70	90	0.1	10	Pt	60	50
実施例5	50	300	0.5	4	Pt	20	42
実施例6	65	265	0.5	10	Pt	40	60
比較例1	—	—	0	4	Pt	20	30
比較例2	30	250	0.5	4	Pt	20	35

ただし、「向き(%)」はカーボンナノファイバー先端部が集電体面に対して45°以上の角度をもったものの比率を指し、「開気孔率」は触媒層が形成された集電体の開気孔率を測定したものである。

表1の結果から、触媒層を形成するカーボンナノファイバーのうち、その先端部が集電体面に対して45°以上の角度をもったものが50%以上存在すると燃料電池の出力が大きくなっていることが分かる。

【0101】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば燃料電池の発電効率を高めることが可能になる。

【図面の簡単な説明】

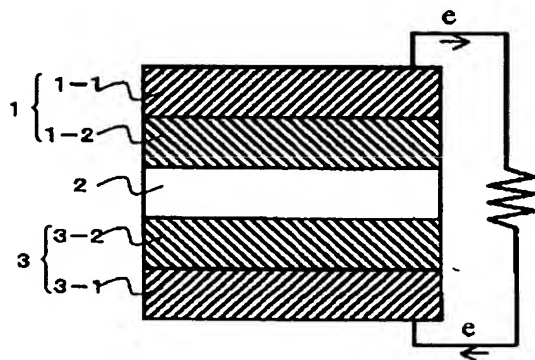
【図1】 本発明の燃料電池の一例を示す図面。

【図2】 本発明の燃料電池用電極の一例を示す図面。

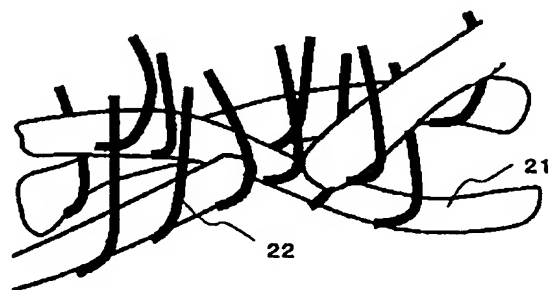
【符号の説明】

- 1…アノード電極
- 1-1…アノード集電体
- 1-2…アノード触媒層
- 2…電解質膜
- 3…カソード電極
- 3-1…カソード集電体
- 3-2…カソード触媒層
- 21…導電性繊維
- 22…カーボン

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者	富松 師浩	F ターム(参考)	4G069 AA01 AA03 AA08 AA11 BA08A
	神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株		BA08B BC75B BD04A BD04B
	式会社東芝研究開発センター内		CC32 DA06 EA13 EB14X
(72)発明者	中野 義彦		EB14Y FB03 FB60
	神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株	5H018	AA06 AA07 AS01 AS07 BB01
	式会社東芝研究開発センター内		BB03 BB05 BB06 BB07 BB08
(72)発明者	五戸 康広		BB13 BB17 DD05 DD10 EE03
	神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株		EE05 EE10 EE18 HH03 HH05
	式会社東芝研究開発センター内	5H026	AA06 AA08 CX05 EE05 HH03
			HH05